

3/9/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009330623

WPI Acc No: 1993-024086/199303

XRAM Acc No: C93-010892

**Selective propylene oxide mfr. - comprises reacting propylene@, hydrogen@ and oxygen@ in presence of catalyst comprising Gp-VIII metal and crystalline titanosilicate**

Patent Assignee: TOYO INK MFG CO (TOXW )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4352771	A	19921207	JP 91150850	A	19910528	199303 B
JP 3044836	B2	20000522	JP 91150850	A	19910528	200029

Priority Applications (No Type Date): JP 91150850 A 19910528

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4352771	A		5	C07C-301/06	
JP 3044836	B2		5	C07D-301/04	Previous Publ. patent JP 4352771

Abstract (Basic): JP 4352771 A

Mfr. comprises reacting propylene, hydrogen and oxygen in the presence of catalyst comprising Gp.VIII metals and crystalline titanosilicate.

Pref. titano-silicate is silicalite (crystalline SiO<sub>2</sub> having zeolite structure). Ratio silica/titania (mol) is 5-200. This can be used without any processing or may be moulded using a binder e.g. silica or alumina. Metal of Gp. VIII is pref. Pd. Content of the metal in titano-silicate is 0.1-10 wt.%. Baking temp. is 100-700 deg. C for 0.5-25 hrs. Solvent may be used in the reaction; water, up to 6C alcohol, ketone, glycol or carboxylic acid. Reaction type is continuous, semi-batch or batch. Reaction pressure is ordinary pressure to 200 atm. Gas compsn. is propylene 10-50 vol.%; hydrogen 5-40; oxygen 5-50 vol.%. Ratio Ti/propylene is 0.00001-0.1. Space velocity (GNSV) is 2000-40000/hr (20 deg. C).

ADVANTAGE - Method is industrially advantageous because the reaction proceeds selectively. In 3 examples, selectivity was 98.6, 92.0 and 99.1% of propylene oxide.

Dwg.0/0

Title Terms: SELECT; PROPYLENE; OXIDE; MANUFACTURE; COMPRISE; REACT; PROPYLENE; HYDROGEN; OXYGEN; PRESENCE; CATALYST; COMPRISE; GROUP-VIII; METAL; CRYSTAL; TITANO; SILICATE

Derwent Class: A41; E13; J04

International Patent Class (Main): C07C-301/06; C07D-301/04

International Patent Class (Additional): B01J-021/16; B01J-029/04;

C07B-061/00; C07D-303/04

File Segment: CPI

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-352771

(43)公開日 平成4年(1992)12月7日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 301/06		7822-4C		
B 0 1 J 21/16		X 8017-4G		
29/04		X 6750-4G		
C 0 7 D 303/04		7822-4C		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-150850

(22)出願日 平成3年(1991)5月28日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 佐藤 晶

三重県四日市市別名3丁目4-1

(72)発明者 三宅 孝典

三重県四日市市別名3丁目5-1

(54)【発明の名称】 プロピレンオキシドの製法

(57)【要約】

【目的】 併産品がなく、高選択的にプロピレンオキシドを得る経済性のよい製造方法を提供する。

【構成】 周期律表における第V I I I族金属と結晶性チタノシリケートよりなる触媒を用いて、プロピレンと水素及び酸素とを反応させプロピレンオキシドを得る。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期律表における第ⅤⅠⅠ族金属と結晶性チタノシリケートよりなる触媒を用いて、プロピレンと水素及び酸素との反応を行うことを特徴とするプロピレンオキシドの製法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリプロピレングリコール等の原料として工業的に重要なプロピレンオキシドの製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プロピレンオキシドの製法には、塩化カルシウムを副生するクロロヒドリン法、 $\epsilon$ -ブチルアルコールやスチレンモノマーを併産するハルコン法、酢酸を併産する過酢酸法などが知られている。

【0003】 また、過酸化水素を副原料とし、触媒として結晶性チタノシリケートを用いる方法（例えば、米国特許第4833260号公報等）も知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記クロロヒドリン法では、使用した塩素は石灰乳で脱塩化水素するために有効に利用されないこと、また、多量に副生する塩化カルシウムの処理といった問題がある。ハルコン法や過酢酸法は、多量の併産品の市場確保が必要であり、過酸化水素を用いる方法は、高価な過酸化水素を等モル以上必要とすることからその経済性に問題がある。

【0005】 これらのことから、併産品がなく、また高価な過酸化水素を原料としない高選択的なエポキシ化合物製造プロセスの開発が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】 このような現状に鑑み、本発明者らは、鋭意検討した結果、周期律表における第ⅤⅠⅠ族金属と結晶性チタノシリケートよりなる触媒を用いて、プロピレンと水素及び酸素を反応させると、プロピレンオキシドを高選択的に得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明は、周期律表における第ⅤⅠⅠ族金属と結晶性チタノシリケートよりなる触媒を用いて、プロピレンと水素及び酸素との反応を行うことを特徴とするプロピレンオキシドの製法を提供するものである。

【0008】 以下に本発明の方法について具体的に説明する。

【0009】 本発明の方法においては、周期律表における第ⅤⅠⅠ族金属と結晶性チタノシリケートよりなる触媒を使用する。ここでいうチタノシリケートとは、「シリカライト」（ゼオライト構造をもつ結晶性の $\text{SiO}_2$ で、E. M. Flanigenらにより開示されている。（Nature, 271, 512 (1978)）

2

の結晶格子を形成するケイ素の一部を主としてチタンで置換することにより得られるものを意味する。チタノシリケートはどのような方法によって合成されたものでもよく、合成例としては特開昭56-96720号公報等が挙げられる。チタノシリケートに含まれるチタンの量は、シリカ/チタニア比（モル比）として、定義することができ、シリカ/チタニア比は5~200でよい。チタンの量が少ないと触媒としての活性が十分でなく、また多すぎるとチタノシリケートの結晶構造が壊れてしまうので好ましくない。また、チタノシリケートに含まれる成分はチタンに限定されるものではなく、ホウ素、アルミニウム、リン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ガリウム、ジルコニウム等の元素を一種以上含んでいても差し支えない。

【0010】 調製したチタノシリケートは、そのまま使用してもよく、成型して使用してもよい。成型して使用する場合には、一般にバインダーを用いるが、バインダーの種類に特に制限はなく、例えばシリカ、アルミナ等が用いられる。

【0011】 本発明の方法においては、周期律表における第ⅤⅠⅠ族金属と結晶性チタノシリケートよりなる触媒を用いるが、前記第ⅤⅠⅠ族金属には、いずれの第ⅤⅠⅠ族金属を用いてもよい。代表的には、パラジウム、白金、イリジウム、ロジウム、ルテニウムなどが使用できるが、特にパラジウムが好ましい。また、第ⅤⅠⅠ族金属は結晶性チタノシリケートに担持してもよく、シリカ、アルミナ、活性炭等に担持したのち、チタノシリケートと物理的に混合してもよい。第ⅤⅠⅠ族金属を担持する場合、担持する原料に特に制限はないが、代表的なものとして、例えばパラジウムの場合には、塩化パラジウム（Ⅱ）、塩化テトラアンミンパラジウム（Ⅱ）、酢酸パラジウム（Ⅱ）などを用いることができる。これらの金属をチタノシリケートに担持する方法に特に制限はないが、含浸法等が用いられる。

【0012】 周期率表における第ⅤⅠⅠ族金属のチタノシリケートに対する含有量は、金属原子として、0.1~10wt%がよい。0.1wt%未満では効果が少なく、逆に10wt%を越えると、経済的見地から不利である。含浸等の方法で周期律表における第ⅤⅠⅠ族金属をチタノシリケートに担持する場合には、必要に応じて焼成及び/または還元して触媒として用いることができる。焼成する際には、不活性ガスあるいは酸素含有ガス流通下で行うことができる。焼成温度、時間に特に制限はないが、例えば100~700℃で30分~24時間焼成すればよい。また、還元を行う場合には、貴金属成分が還元される限り還元剤、還元温度・時間に特に制限はないが、例えば、還元剤として水素等を用いて、常温~500℃で30分から24時間還元すればよい。

【0013】 調製した触媒は、そのまま使用してもよく、シリカ、アルミナ等の希釈剤を添加して反応に用い

てもよい。さらに反応に使用する前に、調製した第V I I族金属担持ゼオライト触媒は、水素含有ガスの気流下で還元して用いることもできる。

【0014】また、反応を行う際には、必要に応じて溶媒を使用してもよい。溶媒としては、水、炭素数6以下のアルコール、ケトン、グリコール、カルボン酸等の極性溶媒がよい。

【0015】反応方法は、連続流通式、半回分式あるいは回分式のいずれであってもよいが、連続流通式が生産性の面から好ましい。

【0016】反応温度は0～150℃がよく、10～100℃が好ましい。また、溶媒を使用する際、反応温度が溶媒の沸点を越える場合には、加圧して反応を行うことができる。反応圧力に特に制限はないが、常圧～200気圧の範囲がよい。

【0017】本発明の方法においては、反応原料の1成分として酸素を用いるが、空気等の酸素含有ガスを用いることも可能である。

【0018】供給するガス中の各原料の含有量に特に制限はないが、プロピレン ( $C_3H_6$ ) : 10～50 vol %、水素 ( $H_2$ ) : 5～40 vol %、酸素 ( $O_2$ ) : 5～50 vol %がよい。また、安全性の面から各原料の含有量は、爆発範囲の範囲外であることが好ましく、窒素等の不活性ガスで希釈してもよい。

【0019】反応に使用する触媒の量は、チタノシリケート中のチタンと単位時間当りに供給される原料の1つであるプロピレンのモル比で規定することができるが、チタン/プロピレン比が0.00001～0.1となる量の触媒を用いればよい。

【0020】反応に要する時間は、ガス空間速度(1時間当りに供給した  $C_3H_6$ 、 $H_2$ 、 $O_2$  及び不活性ガスの全体積/単位触媒体積; 以下、GHSVと略称する。)として規定することができ、GHSVは、2000～40000  $hr^{-1}$  (20℃) がよい。

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、併産品もなく、また高価な過酸化水素を用いることなく、周期律表における第\*

\*V I I族金属と結晶性チタノシリケートよりなる触媒を用いて、プロピレンと水素及び酸素との反応により、高選択的にプロピレンオキシドを得ることができ、工業的見地から有意義である。

【0022】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 10 実施例1

特開昭56-96720号公報の方法に従って調製したシリカ/チタニア比が67 (ICP発光分析により決定した) のチタノシリケートに塩化テトラアンミンパラジウム (I I) 水溶液をチタノシリケートに対して、パラジウム原子の重量が0.5 wt %になるように加え、1時間攪拌混合した。蒸発乾燥後、150℃で1時間5%希釈水素流通下で還元し、これを触媒とした。

【0023】反応には、常圧・液相・流通系反応装置を使用し、反応を行った。

20 【0024】触媒1.0gをn-ブチルアルコール60mlに懸濁させ、ここに、 $C_3H_6$ 、 $H_2$ 、 $O_2$ をそれぞれ60、40、40  $mmol/hr$ で供給し、これを窒素で希釈して、GHSV=7970  $hr^{-1}$  (20℃) とした。反応温度は45℃とした。

【0025】反応生成物は、ガスクロマトグラフにより分析した。反応開始5時間後までの結果を図1に示した。また、反応開始5時間目の各生成物の選択率は、プロピレンオキシド: 98.6%、プロパン ( $C_3H_8$ ): 1.4%であった。

30 【0026】実施例2、3

$C_3H_6$ 、 $H_2$ 、 $O_2$ の供給量をそれぞれ60、80、40及び60、40、80  $mmol/hr$ とした以外は、実施例1と全く同様にして反応を行った。反応開始5時間後の結果を表1に示した。

【0027】

【表1】

	原料供給量 ( $mmol/hr$ )			POa) ( $mmol$ )	選択率 (%)	
	$C_3H_6$	$H_2$	$O_2$		POa)	$C_3H_8$
実施例2	60	80	40	0.67	92.0	8.0
実施例3	60	40	80	1.83	99.1	0.9

a) プロピレンオキシド

実施例4、5

50 チタノシリケートに対するパラジウム (Pd) 原子の重

量がそれぞれ2, 5wt%とした触媒を用いた以外は、実施例1と全く同様にして反応を行った。反応開始5時間後の結果を表2に示した。

【0028】

【表2】

	Pd相持率 (%)	POa) (mmol)	選択率 (%)	
			POa)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
実施例4	2	0.45	99.1	0.9
実施例5	5	0.37	>99.9	tr.

a) プロピレンオキシド

実施例6~9

パラジウムを担持するチタノシリケートとして、シリカ／チタニア比が33のチタノシリケートを使用し、反応温度をそれぞれ25, 45, 65, 82℃とした以外は、実施例1と全く同様にして反応を行った。反応開始5時間後の結果を表3に示した。

【0029】

【表3】

	反応温度 (°C)	POa) (mmol)	選択率 (%)	
			POa)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
実施例6	25	1.51	98.8	1.2
実施例7	45	2.16	98.8	1.2
実施例8	65	1.37	98.1	1.9
実施例9	82	1.06	98.3	1.7

a) プロピレンオキシド

実施例10

パラジウムを担持するチタノシリケートとして、シリカ／チタニア比が33のチタノシリケートを使用し、反応溶媒を水とした以外は、実施例1と全く同様にして反応を行った。反応開始5時間後、プロピレンオキシドが1.56mmol得られた。また、反応開始5時間目の各生成物の選択率はプロピレンオキシド：99.8%、プロパン：0.2%であった。

【0030】実施例11, 12

シリカ／チタニア比が15のチタノシリケートを用い、担持する金属（担持率0.5wt%）をそれぞれパラジウム、白金とした触媒を用いた以外は、実施例1と全く同様にして反応を行った。反応開始5時間後の結果を表4に示した。

【0031】

【表4】

	担持金属	POi) (mmol)	選択率 (%)	
			POa)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
実施例11	Pd	3.72	99.8	0.2
実施例12	Pt	1.25	98.8	1.2

a) プロピレンオキシド

実施例13

150℃で1時間水素還元した0.5wt%パラジウム担持活性炭（日本エンゲルハルド（株）製）1gとシリカ／チタニア比33のチタノシリケート1gを粉砕混合したものを触媒として使用した以外は、実施例1と全く同様にして反応を行った。反応開始5時間後、プロピレンオキシドが1.36mmol得られた。また、反応開始5時間目の各生成物の選択率は、プロピレンオキシド：99.8%、プロパン：0.2%であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1のプロピレンのエポキシ化における経過時間とプロピレンオキシド生成量の関係を示した図である。

(5)

特開平4-352771

【図1】

